

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - ~~GRAY SCALE DOCUMENTS~~
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 330 979
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89103044.7

(51) Int. Cl.4: **D06M 15/423**

(22) Anmeldetag: 22.02.89

(30) Priorität: 04.03.88 DE 3807030

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.89 Patentblatt 89/36(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: Chemische Fabrik Pfersee GmbH
Färberstrasse 4
D-8900 Augsburg(DE)(72) Erfinder: Kästele, Xaver
Egerstrasse 8b
D-8902 Neusäss(DE)
Erfinder: Bernheim, Michael, Dr.
Sonnenweg 3
D-8901 Aystetten(DE)
Erfinder: Rössler, Erich
Parkstrasse 13
D-8901 Stadtbergen(DE)(54) **Wässriges Textilbehandlungsmittel und Verfahren zum Knitterfestmachen von Textilmaterial.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Textilbehandlungsmittel auf der Grundlage von 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinonen und ausgewählten mehrwertigen Alkoholen, insbesondere 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-ethan und -propan. Diese Textilbehandlungsmittel dienen zur formaldehydfreien Ausrüstung von Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder Regeneratzellulosefasern besteht, um diesem Knitter- und Krumpffreiheit zu verleihen.

Das so behandelte Textilmaterial ist neben guter Knitter und Krumpffestigkeit durch einen gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbesserten Weißgrad ausgezeichnet.

EP 0 330 979 A2

Wäßriges Textilbehandlungsmittel und Verfahren zum Knitterfestmachen von Textilmaterial

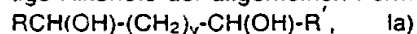
Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Textilbehandlungsmittel auf der Grundlage von 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinonen und ausgewählten mehrwertigen Alkoholen. Sie dienen zur formaldehydfreien Ausrüstung von Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder Regeneratzellulosefasern besteht, um diesem Knitter- und Krumpffestigkeit zu verleihen.

Das Knitterfestmachen sowie die Pflegeleichtausrüstung und Verbesserung der Naßstabilität von Zellulose enthaltendem Textilmaterial ist seit langem bekannt. Die meisten der für diesen Zweck verwendeten Produkte beruhen auf Additionsprodukten von Formaldehyd an Harnstoff und/oder Melamin sowie an deren Derivate. Diese Additionsprodukte werden in Form von wäßrigen Lösungen zusammen mit einem geeigneten Katalysator auf das Textilmaterial aufgebracht, getrocknet und auf der Faser zu Aminoplastharzen ausgehärtet. Nachteilig an diesen bekannten Verfahren ist, daß in verschiedenen Stadien, besonders beim Trocknen, beim Kondensieren und auch bei der Lagerung des ausgerüsteten Textilmaterials Formaldehyd abgespalten wird, so daß durch gesonderte Maßnahmen, z.B. durch wirksames Absaugen während des Trocknens und entsprechender Reinigung der Abluft oder durch Nachwaschen nach dem Aushärten der unerwünschte freie Formaldehyd weitgehend entfernt werden muß.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, an Stelle der Aminoplastvorprodukte (= Anlagerungsprodukte des Formaldehyds an Harnstoff, Melamin und/oder an deren Derivate) mit Produkten Knitterfestigkeit zu erzielen, bei welchen kein Formaldehyd abgespalten werden kann. Für diesen Zweck wurde schon vor vielen Jahren das 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon vorgeschlagen (US-PS 3.112.156). Doch zeigen die nach diesem Vorschlag behandelten Baumwollgewebe starke Vergilbung. Nach zwei weiteren Vorschlägen (Jap. Patentanmeldung 58/87367 und 58/87368; ref. in C.A.99 (24):196 609 s und 196 610 k, 1983) soll der Weißgrad verbessert sein, wenn man den Ausrüstungsflotten Polyethylen- oder Polypropylenglykol bzw. Ethylen- oder Diethylenglykol zusetzt. Schließlich ist noch ein weiteres Verfahren bekannt geworden, bei welchem 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon zusammen mit Glycerin angewandt wird (Jap. Patentanmeldung 59/116 476; ref. in C.A. 102 (4): 26 301 y). Die Nacharbeitung dieser Vorschläge hat jedoch ergeben, daß der gewünschte Erfolg, nämlich die Verbesserung des Weißgrades nur in unbefriedigendem Maße eintritt, wie in den Vergleichsbeispielen gezeigt wird.

Die Erfinder haben sich nun die Aufgabe gestellt, bei der Ausrüstung von Zellulose enthaltendem Textilmaterial mit 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinonen die Vergilbung der mit diesen Imidazolidinonen behandelten Textilmaterialien zu vermeiden oder doch zumindest entscheidend zu vermindern. Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch die Mitverwendung von ganz bestimmten, ausgewählten, mehrwertigen Alkoholen gelöst.

Die Erfindung betrifft somit wäßrige Textilbehandlungsmittel, die 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinone, deren Hydroxigruppen ganz oder teilweise mit niedrigen Alkoholen verethert sein können, und mehrwertige Alkohole der allgemeinen Formeln



worin R und R' unabhängig voneinander H oder CH₃ und y gleich 1 bis 4 bedeuten

und/oder



worin R'' einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, enthalten, wobei die genannten Imidazolidinone auch zumindestens teilweise mit den mehrwertigen Alkoholen der Formeln Ia) und/oder Ib) verethert sein können. Nach einer besonderen Ausführungsform enthalten die Ausrüstungsmittel zusätzlich wasserlösliche, Epoxigruppen enthaltende hydrophile Silikone.

Die Ausrüstungsmittel enthalten in der Regel zwischen 35 und 80 % an Wirksubstanzen, worunter die Imidazolidinone, die mehrwertigen Alkohole und die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen hydrophilen Silikone zu verstehen sind. Darüber hinaus wird ein Verfahren zum Knitterfest machen von Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder Regeneratzellulose besteht, unter Verwendung der genannten Textilbehandlungsmittel beansprucht. Die genannte 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinone und deren Ether mit niedrigen Alkoholen (1 bis 4 C-Atome) sind bekannt und können beispielsweise nach der EP-OS 141 755 oder der US- PS 3.260.565 hergestellt werden. Wegen seiner einfachen Herstellungsweise wird das 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon bevorzugt. Besonders bevorzugt werden jedoch die Umsetzungsprodukte der Dialkyl-dihydroxi-imidazolidinone, in denen die Dihydroxigruppen mit Alkoholen ganz oder teilweise verethert sind. Hierfür kommen einerseits niedrige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, zum anderen vor allem aber die mehrwertigen Alkohole der Formeln Ia) und Ib) in Betracht. Die Veretherung führt dazu, daß die Imidazolidinone in Wasser besser löslich werden, was vor allem für die Bereitstellung

möglichst konzentrierter Textilbehandlungsmittel von Bedeutung ist. Andernfalls würde es leicht zu Abscheidungen von Feststoffen kommen. Die Hydroxigruppen in 4- und 5-Stellung können dabei mit den genannten Alkoholen vollständig verethert sein. Meist genügt aber schon eine teilweise Veretherung, da dieses Ziel, je nach verwendetem ein- oder mehrwertigem Alkohol, bereits mit einer teilweisen Veretherung erreicht wird.

5 Die Durchführung der Veretherung kann dabei nach dem in der bereits erwähnten US-PS 3.260.565 aufgezeigten Verfahren erfolgen.

Wie schon kurz erwähnt, tritt bei der Behandlung von Zellulose enthaltendem Fasermaterial, um diesem Knitterfesteigenschaften zu verleihen, mit Dialkyldihydroxiimidazolidinonen in Gegenwart der üblichen Katalysatoren ohne und mit den nach dem Stand der Technik bekannten mehrwertigen Alkoholen das Problem auf, daß das Fasermaterial beim Erhitzen erheblich vergilbt. Bei Farbware kommt es vor allem bei Verwendung von Zinksalzen als Katalysator zu deutlichen Farbtonverschiebungen. Diese Erhitzung ist zur Erzielung der gewünschten Knitter- und Krumpffestigkeit sowie auch im Rahmen weiterer Bearbeitungsschritte unbedingt erforderlich. Dabei sind bei dem relativ träge reagierenden Imidazolidinon Temperaturen bis etwa 180°C und mehr erforderlich (vgl. z.B. US-PS 3.260.565). Entscheidend für eine technische Anwendung ist daher, daß der Weißgrad der Ware nach dem Erhitzen soweit wie möglich dem Weißgrad der mit den üblichen Aminoplastvorprodukten, wie z.B. mit dem 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxi-imidazolidinon, behandelten Ware entspricht.

Wie aus dem bereits aufgezeigten Stand der Technik hervorgeht, sind zu dem gleichen Ziel, nämlich der Verbesserung des Weißgrades, verschiedene mehrwertige Alkohole vorgeschlagen worden, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Die Auswahl des richtigen mehrwertigen Alkohols ist von erfindungswesentlicher Bedeutung. Gerade die verschiedenen Vorschläge mit nur geringem Erfolg ließen nicht erwarten, daß mit der Auswahl ganz bestimmter mehrwertiger Alkohole in dieser Hinsicht noch entscheidende Vorteile erzielt werden können.

Bei den erfindungsgemäß ausgewählten mehrwertigen Alkoholen handelt es sich um solche der allgemeinen Formeln:

25 $RCH(OH)-(CH_2)_y-CH(OH)-R'$ la)

worin R und R' unabhängig voneinander H oder CH₃ und

y = 1 bis 4 bedeuten, und

R''-C(CH₂)OH)₃ lb)

30 worin R'' einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet.

Selbstverständlich können im Rahmen der Erfindung auch Mischungen aus den genannten Verbindungen der Formeln la) und lb) eingesetzt werden.

Zu den mehrwertigen Alkoholen der allgemeinen Formel la) sind das 2-Methyl-2,4-pentandiol und insbesondere das 1,6-Hexandiol zu nennen. Worauf diese Ausnahmestellung beruht, ist nicht bekannt.

35 Bei der 2. Gruppe der mehrwertigen Alkohole - Formel lb) - sind das 1,1,1-Tris(hydroximethyl)-ethan und -propan hervorzuheben, wobei sich das Propanderivat noch etwas günstiger als das Ethanderivat verhält. Die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist besonders überraschend, da das nahe verwandte Glycerin deutlich schlechtere Werte ergibt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß beispielsweise das 1,2,6-Hexantriol praktisch keine Verbesserung des Weißgrades ergibt. Dies zeigt, welche strenge Auswahl getroffen werden mußte, um das gesteckte Ziel zu erreichen. Von allen genannten, erfindungsgemäß ausgewählten mehrwertigen Alkoholen werden das 1,1,1-Tris(hydroximethyl)-propan und das 1,6-Hexandiol besonders bevorzugt.

Die ausgewählten mehrwertigen Alkohole werden in Mengen von etwa 10 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Dialkyldihydroxi-imidazolidinon, gerechnet als Feststoff, eingesetzt.

45 Das Imidazolidinon kommt in den Ausrüstungsflotten im allgemeinen in Mengen von 40 bis 120 g/l, insbesondere in Mengen von 60 bis 100 g/l (gerechnet als Feststoff) zum Einsatz.

Zur Aushärtung bzw. Vernetzung mit der Faser sind neben den hohen Temperaturen noch Katalysatoren erforderlich. Hierzu sind von den allgemein üblichen Katalysatoren Magnesiumsalze, insbesondere das Magnesiumchlorid hervorzuheben, das bevorzugt zusammen mit Essigsäure oder Zitronensäure (evtl. teilweise neutralisiert) oder zusammen mit Fluoroboraten, wie Natrium- oder Kaliumfluoroborat, die eine verstärkende Wirkung haben, eingesetzt wird. Prinzipiell geeignet sind auch Zinksalze, wie Zinknitrat, Zinkchlorid oder Zinkfluoroborat, die aber aus ökologischen Gründen weniger bevorzugt sind.

Bei den Katalysatoren wirkt sich auf die Verbesserung des Weißgrades die Mitverwendung von Calciumchlorid, Alkalihalogeniden und Alkalisalzen von Hydroxycarbonsäuren günstig aus.

55 Eine weitere, vorteilhafte Variante des Verfahrens besteht darin, daß man den Ausrüstungsflotten wasserlösliche Epoxigruppen enthaltende, hydrophile Silikone zusetzt. Hierbei handelt es sich um Silikone, die außer den Epoxigruppen noch Polyalkylenoxidgruppen enthalten, die die Wasserlöslichkeit und Hydrophilität bewirken. Diese Silikone weisen in der Regel eine Viskosität von 1000 bis 8000 mPa.s auf. Ihr

Genalt an Epoxigruppen beträgt ca. 0,2 bis 4 g Epoxigruppen je 100 g Silikon. Die hydrophilen Silikone sind hinreichend bekannt, so daß sich weitere Erläuterungen (siehe US-PS 4.184.004, DE-OS 3.418.880 und EP-OS 193.402) erübrigen.

Die Vorteile der Mitverwendung derartiger Silikone bestehen darin, daß sie dem behandelten Material einen permanenten weichen Griff verleihen und die Entknitterungseigenschaften günstig beeinflussen. Im Gegensatz zu dem mit den herkömmlichen Silikonen behandelten Textilmaterial bleibt dieses hydrophil, was im Hinblick auf die Fähigkeit zur Feuchtigkeitsaufnahme häufig erwünscht ist. Wie schon erwähnt, können diese hydrophilen Silikone wegen ihrer Wasserlöslichkeit ohne weiteres auch den Textilbehandlungsmitteln einverleibt werden.

Es versteht sich von selbst, daß die Ausrüstungsflotten darüber hinaus noch weitere, in der Textilindustrie übliche Hilfsmittel, wie Netzmittel, Füllharze, Flammschutz- und Schiebefestmittel, Mittel zur Hydrophobierung und Oleophobierung und ähnliche Produkte sowie - soweit erforderlich - die dazugehörigen Katalysatoren enthalten. Ferner können auch - falls ein geringer Gehalt an Formaldehyd akzeptiert wird - formaldehydarme Harze auf Basis von Aminoplastvorprodukten zur weiteren Steigerung der Knitterfestig-
 15 genschaften mitverwendet werden.

Die Ausrüstung mit den genannten weiteren Textilhilfsmitteln kann mit der gleichen Ausrüstungsflotte erfolgen oder - je nach den Anforderungen der Praxis - auch mit einer gesonderten Flotte vorgenommen werden. Die Behandlung mit den Ausrüstungsflotten kann nach den in der Textilindustrie üblichen Methoden, beispielsweise durch Tauchen, Klotzen, Besprühen oder Beschichten erfolgen. Je nach der angewand-
 20 ten Ausrüstungsmethode richtet sich auch der Gehalt der wirksamen Bestandteile in dem Behandlungsmedium, was dem Fachmann geläufig ist.

Nach der Flottenaufnahme wird das Textilmaterial unter üblichen Bedingungen getrocknet und dann bei 130 °C bis 190 °C, vorzugsweise bei 150 °C bis 170 °C während einer Dauer von ca. 1 2 Minute bis zu ca. 15 Minuten gehärtet. Es empfiehlt sich, das behandelte Textilmaterial noch kurz nachzuwaschen, da
 25 hierdurch eine zusätzliche Verbesserung des Weißgrades zu beobachten ist.

Nach dem beanspruchten Verfahren kann Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder Regeneratzellulose besteht, knitterfest ausgerüstet werden. Unter "Textilmaterial" sind dabei sowohl Gewebe als auch Maschenware und - sofern vorverfestigt - auch Vliese zu verstehen. Neben den Zellulose- bzw. Regeneratzellulosefasern kann das Textilmaterial noch andere Naturfasern, vor allem aber Synthefasern,
 30 wie Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern enthalten. Besonders hervorzuheben sind Baumwoll-/Polyester-Mischgewebe.

Das so behandelte Textilmaterial weist gute Naß- und Trockenknittererholung sowie gute Krumpfbeständigkeit auf. Besonders hervorzuheben ist, daß der Weißgrad gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbessert ist. Es konnte nicht erwartet werden, daß Dialkyl-dihydroxiimidazolidinone, die bereits seit mehr
 35 als 20 Jahren als Mittel zum Knitterfestmachen von Zellulose enthaltendem Textilgut bekannt sind (US-PS 3.112.156), in ihrer Anwendbarkeit durch die Mitverwendung ausgewählter mehrwertiger Alkohole hinsichtlich des Weißgrades so verbessert werden können, daß die Erhaltung des Weißgrades an die Werte herankommt, wie sie mit den herkömmlichen Aminoplastharzen, wie z.B. mit Dimethyldihydroxi-imidazolidinon, erzielbar sind.

Die Bestimmung des Weißgrades erfolgt nach einer von GANZ entwickelten Formel (vgl. hierzu Publikation "Methoden und Einsatzmöglichkeiten der farbmetrischen Weißbewertung von Textilien" von R. Griesser, CIBA-GEIGY-Broschüre Nr. 9140 D (Ausgabe 1981); siehe auch Textilveredlung 18 (1983), Nr. 5, Seiten 157-162). Für diese Untersuchungen hat sich das "ELREPHO 2000 Spektralphotometer für Remissionsmessungen" von DATACOLOR bewährt. Dabei hat sich, wie dem Fachmann allgemein bekannt,
 40 wiederum gezeigt, daß die erzielbaren Ergebnisse von den verwendeten optischen Aufhellern abhängig sind, wobei auch die Formulierung des Aufhellers in das Ergebnis - besonders bei höheren Kondensations-temperaturen - eingeht.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher beschrieben, wobei Teile gleich Gewichtsteile und Prozentangaben gleich Gewichtsprozent sind.

Ausrüstungsmittel A

Dieses Ausrüstungsmittel enthält

55 37,5 % 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon mit Methanol anverethert (gerechnet als Feststoff),
 20 % Tris(hydroxymethyl)-propan und
 42,5 % Wasser.

Ausrüstungsmittel B

Wie A), jedoch anstelle des Tris(hydroximethyl)-propans die gleiche Menge Tris(hydroximethyl)-ethan.

Ausrüstungsmittel C

Wie A), jedoch anstelle des Tris(hydroximethyl)-propans die gleiche Menge 1,6-Hexandiol.

Ausrüstungsmittel D (Vergleich)

Wie A), jedoch anstelle des Tris(hydroximethyl)-propans die gleiche Menge Diethylenglykol.

Ausrüstungsmittel E (Vergleich)

Wie A), jedoch anstelle des Tris(hydroximethyl)-propans die gleiche Menge Glycerin.

Beispiel 1

Mit den Ausrüstungsmitteln A bis E wurden wäßrige Flotten hergestellt, die im Liter jeweils 200 g des Mittels sowie 24 g Magnesiumchlorid-hexahydrat und 0,3 g Natriumfluoroborat enthalten (Flotten 1 A bis 1 E). Mit diesen Flotten wurde ein mit 3,4 g/l®UVITEX MST 300 % (CIBA-GEIGY AG) optisch voraufgehellter Baumwollpopeline (m²-Gewicht 110 g) getränkt, auf eine Flottenaufnahme von 65 % abgequetscht und 10 Minuten bei 100 °C getrocknet.

Die erhaltenen Ausrüstungsmuster wurden in jeweils 4 Abschnitte geteilt und diese dann zur Aushärtung unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung höherer Temperatur unterworfen, und zwar für 7 Minuten 130 °C (T1), 5 Minuten 150 °C (T2), 2 Minuten 170 °C (T3) und 45 Sek. 190 °C (T4).

Anschließend wurde der Weißgrad nach Ganz gemessen. Die Methode ist in der genannten Literatur beschrieben (s. Seite 10, Zeilen 5 ff. der Beschreibung).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Flotte	1 A	1 B	1 C	1 D (Vergl.)	1 E (Vergl.)	aufgehelltes Gewebe
Kond.						
T 1	207	205	206	199	196	189
T 2	194	194	192	178	182	185
T 3	171	169	165	143	151	182
T 4	145	145	136	115	118	176

Die Tabelle läßt die Überlegenheit bei der Mitverwendung der erfindungsgemäß aus gewählten mehrwertigen Alkohole hinsichtlich der verminderten Vergilbung bei der Kondensationstemperatur bereits ab einer Temperatur von 130 °C (T1) klar hervortreten.

Beispiel 2

In dieser Reihe wurde der Einfluß des Zusatzes eines hydrophilen, wasserlöslichen Epoxigruppen enthaltenden Silikons sowie der Einfluß des Katalysators untersucht. Die Ausrüstungsflotten enthielten, jeweils pro Liter

2 a) 62 g 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon, mit Methanol anverethert, gerechnet als Feststoff.

29 g Tris(hydroximethyl)-propan,

24 g Magnesiumchlorid-Hexahydrat und

5 0.3 g Natriumfluoroborat.

2 b) wie 2 a), jedoch anstelle des Natriumfluoroborats 2 g Essigsäure (60 %).

2 c) 55 g 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon (siehe 2 a),

25 g Tris(hydroximethyl)-propan,

16 g eines hydrophilen, wasserlöslichen, Epoxigruppen enthaltenden Silikons (Viskosität 2050 mPa.s; 0,5 g

10 Epoxigruppen je 100 g).

24 g Magnesiumchlorid-Hexahydrat und

0.3 g Natriumfluoroborat

2 d) wie 2 c), jedoch anstelle des Natriumfluoroborats Essigsäure (wie bei 2 b).

2 e) Vergleich

15 50 g 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxi-imidazolidinon (Feststoff),

19 g Magnesiumchlorid-Hexahydrat und

0.3 g Natriumfluoroborat.

2 f) Vergleich

wie 2 e), jedoch mit Essigsäure anstelle des Fluoroborats.

20 2 g) unbehandeltes Muster

zusätzlich zu den Weißgradwerten, gemessen auf optisch mit 10 g/l UVITEX MST flüssig neu (CIBA-GEIGY AG) aufgehelltem Baumwoll-Popeline (siehe Beispiel 1) wurden in der folgenden Tabelle II auch die Trockenknitterwinkel, gemessen nach DIN 53890 aufgenommen.

Tabelle II

Flotte	2 a	2 b	2 c	2 d	2 e	2 f	2 g
T 1	199	202	207	206	207	207	194
T 2	193	195	196	192	197	196	193
T 3	177	179	181	177	183	184	190
T 4	159	155	162	158	167	167	184
Knitterwinkel (trocken)	203°	208°	217°	219°	233°	225°	135°

Durch eine Nachwäsche (z.B. 20 Minuten bei 40° C mit 5 g/l Soda und 2 g/l handelsüblichem Netzmittel), und Spülen läßt sich die Vergilbung noch weiter vermindern.

Wie aus der Tabelle II hervorgeht, ergibt sich, daß die Erhaltung des Weißgrades gegenüber einer herkömmlichen Harzausrüstung auf Basis eines Formaldehyd enthaltenden Harzes (Vergleich 2 e und 2 f) nahezu ebenbürtig ist.

Beispiel 3

Zwei weitere Ausrüstungsflotten wurden zubereitet:

3 a) 75 g/l 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon (siehe Beispiel 1),

35 g/l Tris(hydroximethyl)-propan,

24 g/l Magnesiumchlorid-Hexahydrat und

0.3 g/l Natriumfluoroborat.

3 b) wie 3 a), jedoch zusätzlich 22 g/l eines wasserlöslichen, Epoxigruppen enthaltenden Silikons (Viskosität 1700 mPa.s; 2,0 g Epoxigruppen je 100 g). Die Ausrüstungen erfolgten zur Weißgradbestimmung und zur Bestimmung des Knitterwinkels auf vorausgehelltem Baumwoll-Popeline (siehe Beispiel 2).

Tabelle III

	3 a)	3 b)
T 1	205	204
T 2	194	194
T 3	179	180
T 4	160	162
Trockenknitterwinkel	198°	222°

Beispiel 4

200 g 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon werden mit 120 g Wasser und 90 g 1,6-Hexandiol versetzt und unter Zusatz von 10 g Essigsäure (60 %) zwei Stunden auf 45° C erwärmt. Anschließend wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 63 % eingestellt.

Von dem eingesetzten 1,6-Hexandiol ist etwa 1/4 durch Veretherung gebunden.

160 g dieses Produktes werden mit 24 g Magnesiumchlorid-Hexahydrat und 0,3 g Natriumfluoroborat versetzt und mit Wasser auf einen Liter aufgefüllt. Es wird die im Beispiel 2 beschriebene ausgerüstet.

Die Weißgradwerte betragen für T 1 = 209, für T 2 = 196, für T 3 = 177 und für T 4 = 155, während sich ein Trockenknitterwinkel von 218° ergibt.

Beispiel 5

Ein Baumwollpopeline (100 g/m²; Weißgrad nach Ganz 85) wird mit 9,6 g/l @UVITEX MST flüssig neu (Muster 1) bzw. 4 g/l @UVITEX 2 BT 130 % (Muster 2) (CIBA-GEIGY AG) aufgehellt (Weißgrad nach Ganz 245 bzw. 236) und dann werden beide Muster mit einer Ausrüstungsflotte aus

62 g/l 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon (siehe Beispiel 1),

29 g/l Tris(hydroximethyl)-propan,

24 g/l MgCl₂ · 6 H₂O und

2 ml/l 60 %ige Essigsäure

foulardiert (65 % Flottenaufnahme) und wie im Beispiel 1 beschrieben fertiggestellt.

Die Bestimmung des Weißgrades nach Ganz ergibt folgendes Bild:

Tabelle IV

	Kond.	T 1	T 2	T 3	T 4
Muster 1		238	232	204	195
Muster 2		233	227	197	191

Die Beeinflussung des Weißgrades ist bei sonst guten Effekten nur gering.

Beispiel 6

Entsprechen Beispiel 4 werden 200 g 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon mit 120 g Wasser und 90 g Ethanol versetzt und unter Zusatz von 10 g Essigsäure (60 %) 2 Stunden auf 45° C erwärmt. Anschließend wird mit 50 %iger Natronlauge neutralisiert, überschüssiges Ethanol abdestilliert und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 46 % eingestellt (Veretherungsgrad ca. 10%).

Ausrüstungsflotten:

6 a) 160 g/l obigen Produktes.
 40 g/l Tris(hydroximethyl)-propan,
 24 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und
 0,3 g/l Natriumfluoroborat.

5 6 b) Wie 6 a) mit 40 g/l 1,6-Hexandiol anstelle des Tris(hydroximethyl)-propan.

Eine Ausrüstung entsprechend Beispiel 2 ergibt folgende Resultate:

Tabelle V

	T 1	T 2	T 3	T 4
Ausrüstung 6 a)	204	195	180	163
Ausrüstung 6 b)	201	189	170	151

10 Ansprüche

1. Wäßrige Textilbehandlungsmittel, enthaltend 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinone, deren Hydroxi-
 gruppen ganz oder teilweise mit niedrigen einwertigen Alkoholen verethert sein können, und mehrwertige
 Alkohole der allgemeinen Formeln

$\text{RCH(OH)-(CH}_2\text{)}_y\text{-CH(OH)-R'}$ (Ia)

25 worin R und R' unabhängig voneinander H oder CH_3 und y gleich 1 bis 4 bedeuten
 und oder

$\text{R'-C(CH}_2\text{OH)}_3$, (Ib)

30 worin R' einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen bedeutet, wobei die genannten Imidazolidinone gegebenen-
 falls zumindestens teilweise mit den mehrwertigen Alkoholen der allgemeinen Formeln Ia) und Ib) verethert
 sind.

2. Wäßrige Textilbehandlungsmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwer-
 tige Alkohole der Formeln Ia) bzw. Ib) 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris-(hydroximethyl)-ethan und -propan enthalten
 sind.

3. Wäßrige Textilbehandlungsmittel nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 es zusätzlich wasserlösliche, Epoxigruppen enthaltende, hydrophile Silikone enthält.

4. Verfahren zum Knitterfestmachen von Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder
 Regeneratzellulosefasern besteht, durch Behandeln mit wäßrigen Flotten, die 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-
 imidazolidinone, deren Hydroxigruppen ganz oder teilweise mit niedrigen, einwertigen Alkoholen verethert
 sein können, und mehrwertige Alkohole sowie übliche Katalysatoren enthalten, Trocknen, Erhitzen und
 40 Fertigstellung in üblicher Weise, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Flotten als mehrwertige
 Alkohole solche der allgemeinen Formeln Ia) und/oder Ib) wie im Patentanspruch 1 definiert als solche oder
 in mit den Imidazolidinonen zumindestens teilweise veretherter Form enthalten.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Dialkyl-dihydroxi-
 imidazolidinone das 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinon enthält.

6. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Dialkyldihydroxi-
 imidazolidinon mit Methanol teilweise verethert ist.

7. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Flotten
 enthaltenen Dialkyldihydroxi-imidazolidinone mit 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris(hydroximethyl)-ethan und -propan
 als mehrwertige Alkohole der Formeln Ia) und/oder Ib) zumindestens teilweise verethert sind.

8. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Verbin-
 50 dung Ia) 1,6-Hexandiol enthält.

9. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte als Verbin-
 dung Ib) 1,1,1-Tris(hydroximethyl)-propan enthält.

10. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotten zusätzlich
 55 wasserlösliche Epoxigruppen enthaltende, hydrophile Silikone enthalten.

11. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotten als
 Katalysatoren Magnesiumsalze enthalten.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mit Fluoroboraten verstärkt sind.

13. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Textilmaterial nach dem Erhitzen noch nachgewaschen wird.

5 14. Verfahren nach den Patentansprüchen 4 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Flotten weitere, zur Textilausrüstung bekannte Hilfsmittel enthalten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 330 979 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89103044.7**

(51) Int. Cl.⁵: **D06M 15/423**

(22) Anmeldetag: **22.02.89**

(30) Priorität: **04.03.88 DE 3807030**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.89 Patentblatt 89/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **07.08.91 Patentblatt 91/32**

(71) Anmelder: **Chemische Fabrik Pfersee GmbH**
Rehlinger Str. 1 Postfach 1153
W-8901 Langweid am Lech(DE)

(72) Erfinder: **Kästele, Xaver**
Egerstrasse 8b
W-8902 Neusäss(DE)
Erfinder: **Bernheim, Michael, Dr.**
Sonnenweg 3
W-8901 Aystetten(DE)
Erfinder: **Rössler, Erich**
Parkstrasse 13
W-8901 Stadtbergen(DE)

(54) **Wässriges Textilbehandlungsmittel und Verfahren zum Knitterfestmachen von Textilmaterial.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Textilbehandlungsmittel auf der Grundlage von 1,3-Dialkyl-4,5-dihydroxi-imidazolidinonen und ausgewählten mehrwertigen Alkoholen, insbesondere 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris(hydroximethyl)-ethan und -propan. Diese Textilbehandlungsmittel dienen zur formaldehydfreien Ausrüstung von Textilmaterial, das zumindest teilweise aus Zellulose- oder Regeneratzellulosefasern besteht, um diesem Knitter- und Krumpffreiheit zu verleihen.

Das so behandelte Textilmaterial ist neben guter Knitter und Krumpffestigkeit durch einen gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbesserten Weißgrad ausgezeichnet.

EP 0 330 979 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 3044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 140 214 (CHEMISCHE FABRIK PFERSEE) " Seite 3, Zeilen 12 - 37; Ansprüche " - - -	1-14	D 06 M 15/423 D 06 M 15/65
A	DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT. vol. 79, no. 34, 21 September 1979, LONDON GB Seiten 4 - 5; "RESIN TREATMENT OF CELLULOSE FIBRE G & JP-B-54 024 518(KANEBO) 21-08-1979 - - - - -	1,4-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		04 Juni 91	
		Prüfer	
		BLAS V.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			